

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 11 日 (11.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/073259 A1

- (51) 国際特許分類: **C08F 6/10**, 10/10, 297/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000563
- (22) 国際出願日: 2005 年 1 月 19 日 (19.01.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-020997 2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2-4 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉見智之 (YOSHIMI, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒6750163 兵庫県加古郡播磨町古宮 3 7 3-2 Hyogo (JP). 小原功一郎 (OHARA, Koichiro) [JP/JP]; 〒6638102 兵庫県西宮市松並町 6-1 8-2 0 5 Hyogo (JP). 古川直樹 (FURUKAWA, Naoki) [JP/JP]; 〒6700073 兵庫県姫路市御立中 2-1 2-2 5-6 Hyogo (JP).
- (74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2-4 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ISOBUTYLENE RESIN POWDER

(54) 発明の名称: イソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method which enables to obtain a resin powder of an isobutylene polymer wherein the residual solvent and the residual monomers are reduced. Specifically, a resin powder wherein the residual solvent and the residual styrene are significantly reduced can be obtained without deterioration in quality by suspending an isobutylene polymer solution in water with the aid of a surfactant, thereby removing the solvent and obtaining a resin slurry, and then subjecting the thus-obtained slurry to steam stripping at a temperature not less than 150°C and less than 180°C.

(57) 要約: 本発明は、製品中の残存溶媒および残存モノマーを低減させたイソブチレン系重合体の樹脂粉粒体を提供することを目的とし、イソブチレン系重合体溶液を、界面活性剤を介して水中に懸濁させながら溶媒を除去することによって樹脂スラリーを得たのち、150°C以上、180°C未満の温度にてスチームストリッピングすることによって品質劣化なく樹脂中の残存溶媒および残存スチレンを大幅に低減させた樹脂粉粒体を得る製造方法により達成できる。

WO 2005/073259 A1

明 細 書

イソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、イソブチレン系重合体を含有する溶液から、残存溶媒および残存モノマーを除去することにより樹脂粉粒体を得る、イソブチレン系樹脂粉粒体を製造する方法に関する。

背景技術

- [0002] イソブチレンとスチレン等の芳香族ビニル系単量体とをカチオン重合することにより、イソブチレンを主成分とする重合体ブロックと芳香族ビニル系単量体を主成分とする重合体ブロックからなるイソブチレン系重合体の製造法については、例えば、米国特許第4946899号(特許文献1)明細書に、塩化メチルとメチルシクロヘキサンを組み合わせた混合溶媒中での製造方法が開示されている。
- [0003] また特公平7-59601号公報(特許文献2)にも、塩化メチレンとヘキサンからなる混合溶媒中で、イソブチレン重合体ブロックとスチレン重合体ブロックからなるイソブチレン系ブロック共重合体の製造方法が開示されている。
- [0004] 一般に、ゴム状重合体の回収方法には、薄膜蒸発機や押出機による溶媒除去後水中カット方式でペレット化する方法やスチームストリッピングによって粉粒体化する方法が採用されているケースが多い。
- [0005] 熱可塑性を示す重合体と溶媒からなる重合体溶液からの溶媒の除去方法については、例えば特開平8-041123号公報(特許文献3)に、単軸の薄膜蒸発機を用いることによりスチレンアクリル共重合体の残存溶媒を樹脂の熱的、機械的劣化を引き起こさずに1,000ppm以下にする方法が提案されている。しかしながらこの方法を本発明で用いるイソブチレン系ブロック共重合体に適用すると、樹脂を熔融状態にして溶媒を蒸発させるために、樹脂の熱的、機械的劣化による着色などの問題が生じる。
- [0006] また、特開2002-161109号公報(特許文献4)に、イソブチレン系ブロック共重合体の溶媒蒸発に二軸押出機を用いた溶媒除去方法が提案されており、ペレットでの

供給が可能となっているが、最終乾燥樹脂製品ペレット中の残存溶媒を1,000ppm以下、残存モノマーを1ppm以下にするには設備が高価になり必ずしも有利な方法ではない。

[0007] さらに、スチームストリッピング法による残存溶媒および残存モノマーの除去については、例えば水添エラストマーを例に挙げると、特開平1-056712号公報(特許文献5)に、110℃以上では粗粒化することや、特開平8-301929号公報(特許文献6)に、150℃を超えると着色および物性低下を招くことが示されるなど、製品に悪影響を及ぼすことが示されている。

[0008] さらに、イソブチレン系重合体を食品包装用途、医療用途に使用するためには、以上に挙げた製造方法では粉粒体化工程以降、特に乾燥工程にて残存溶媒および残存モノマーを除去せざるを得ず、特にペレット化する際には、押出機の手前に乾燥機を導入せざるを得ない。加えて溶媒及びモノマーの回収設備が必要となっていた。特にモノマーであるスチレンの除去については、その沸点の高さからベント付き押出機で処理する際に水分の蒸発より律速となり設備費が高価になってしまうため有利とはいえない。

[0009] このようにイソブチレン系重合体から樹脂粉粒体を製造するにあたっての諸問題を解決し、残存溶媒、残存モノマーの低い製品を安定的に生産する製造プロセスの開発が望まれていた。

特許文献1: 米国特許第4946899号

特許文献2: 特公平7-59601号公報

特許文献3: 特開平8-041123号公報

特許文献4: 特開2002-161109号公報

特許文献5: 特開平1-056712号公報

特許文献6: 特開平8-301929号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記現状に鑑み、残存溶媒および残存モノマーの極めて少ないイソブチレン系重合体の樹脂粉粒体を安定的に製造できる方法を提供することを目的とす

るものである。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明は、イソブチレン系重合体溶液から溶媒を除去することにより樹脂粉粒体を製造する方法であって、イソブチレン系重合体を含有する溶液から、工程(1)該溶液に、界面活性剤、及び水を加え、攪拌により液-液分散させながら、加熱により溶媒を除去する工程、引き続いて工程(2)スチームストリッピングにより、残存溶媒および残存モノマーを除去する工程、により樹脂粉粒体を得るにあたって、スチームストリッピングを150℃以上、180℃未満の温度で実施することを特徴とするイソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法に関する。
- [0012] 好ましい実施態様としては、工程(1)に使用される界面活性剤が、溶媒と水との共沸点以上の曇点を有する非イオン界面活性剤であることを特徴とするイソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法に関する。
- [0013] 好ましい実施態様としては、工程(1)の溶媒除去温度が、70℃以上、130℃未満であることを特徴とするイソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法に関する。
- [0014] 好ましい実施態様としては、工程(2)によって得られた樹脂粉粒体を含有する水溶液から、濾過、遠心分離又は沈降分離法を用いて樹脂粉粒体を分離した後、乾燥する工程(3)において、脱揮機構を有する押出機により乾燥させることでペレット状とすることを特徴とするイソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法。
- [0015] 好ましい実施態様としては、イソブチレン系重合体が、(A)イソブチレンを主体として構成される重合体ブロックと、(B)芳香族ビニル系単量体を主体として構成される重合体ブロック、からなるブロック共重合体であることを特徴とするイソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法に関する。
- [0016] 好ましい実施態様としては、イソブチレン系重合体を含有する溶液の溶媒が、炭素数3〜8の1級及び／又は2級のモノハロゲン化炭化水素と脂肪族及び／又は芳香族炭化水素との混合溶媒であることを特徴とするイソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法に関する。

発明の効果

- [0017] 本発明によると、イソブチレン系重合体に含有される残存溶媒及び残存モノマーを

低減した樹脂粉粒体を品質劣化なく得ることができる。さらに、それに続く脱水および乾燥製品化工程の簡素化が期待できる上に、溶媒およびモノマーの回収設備が不要となることで、設備費削減が可能となる。

- [0018] さらに、150℃以上の温度でもイソブチレン系重合体は主鎖が酸化等の劣化を受けず、従来の熱可塑性エラストマーでは温度の制約で成し得なかった低残存溶媒および低残存モノマー製品の供給が可能となる。

図面の簡単な説明

- [0019] [図1]本発明の粉粒体化およびスチームストリッピングを行う耐圧攪拌装置の説明図である。

符号の説明

- [0020] 1 耐圧攪拌槽
2 原料仕込みライン
3、4 ジャケット温水ライン
5 コンデンサ
6 溶媒回収ライン
7 蒸気吹き込みライン

発明を実施するための最良の形態

- [0021] 本発明のイソブチレン系重合体は、イソブチレンを主体として構成される重合体ブロックを含む重合体であれば特に限定はないが、(A)イソブチレンを主体として構成される重合体ブロックと(B)芳香族ビニル系単量体を主体として構成される重合体ブロックからなるものが好ましく、具体的には、イソブチレンと芳香族ビニル系単量体などの単量体をルイス酸触媒の存在下で開始剤と共にカチオン重合して得られるものが好適に使用できる。

- [0022] (A)のイソブチレンを主体として構成される重合体ブロックは、通常、イソブチレン単位を60重量%以上、好ましくは80重量%以上含有する重合体ブロックである。また、(B)の芳香族ビニル系単量体を主体として構成される重合体ブロックは、通常、芳香族ビニル系単量体単位を60重量%以上、好ましくは80重量%以上含有する重合体ブロックである。

[0023] 芳香族ビニル系単量体としては特に限定されず、例えば、スチレン、o-、m-又はp-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、インデン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、コストの面から、スチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン又はこれらの混合物が特に好ましい。

[0024] 本発明におけるルイス酸触媒は、カチオン重合に使用できるものであれば特に限定されず、 TiCl_4 、 BCl_3 、 BF_3 、 AlCl_3 、 SnCl_4 等のハロゲン化金属を挙げることができるが、なかでも四塩化チタン(TiCl_4)が好ましい。

[0025] 上記カチオン重合において用いられる重合溶媒としては特に限定されず、ハロゲン化炭化水素からなる溶媒、非ハロゲン系の溶媒又はこれらの混合物を用いることができる。好ましくは、炭素数3〜8の1級及び／又は2級のモノハロゲン化炭化水素と脂肪族及び／又は芳香族炭化水素との混合溶媒である。

[0026] 上記炭素数3〜8の1級及び／又は2級のモノハロゲン化炭化水素としては特に限定されず、塩化メチル、塩化メチレン、1-クロロブタン、クロロベンゼンなどを挙げることができる。この中でも、イソブチレン系重合体の溶解度、分解による無害化の容易さ、コスト等のバランスから、1-クロロブタンが好適である。

[0027] また、上記脂肪族及び／又は芳香族系炭化水素としては特に限定されず、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、トルエン等が挙げられる。メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン及びトルエンからなる群より選ばれる1種以上が特に好ましい。

[0028] なお、カチオン重合の際に用いる開始剤としては、下記式(I)で表される化合物を用いるのが好ましい。

[0029] $(\text{CR}^1\text{R}^2\text{X})_n \text{R}^3$ (I)

[式中、Xは、ハロゲン原子又は炭素数1〜6のアルコキシ基若しくはアシロキシ基を表す。R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1〜6の1価炭化水素基を表し、R¹とR²は同一であっても異なってもよい。R³は多価芳香族炭化水素基又は多価脂肪族炭化水素基を表す。nは1〜6の自然数を示す。]

上記一般式(I)の化合物の具体例としては、1, 4-ビス(α -クロロイソプロピル)ベンゼン $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl})_2]$ が挙げられる[なお、1, 4-ビス(α -クロロイソプロ

ピル)ベンゼンはジクミルクロライドとも呼ばれる]。

- [0030] イソブチレン系重合体の重合に際しては、更に必要に応じて電子供与体成分を共存させることもできる。このような化合物として、例えば、ピリジン類、アミン類、アミド類、スルホキンド類、エステル類、又は、金属原子に結合した酸素原子を有する金属化合物等を挙げることができる。
- [0031] 実際の重合を行うに当たっては、各成分を冷却下、例えば -100°C 以上 0°C 未満の温度で混合する。エネルギーコストと重合の安定性を釣り合わせるために、特に好ましい温度範囲は -80°C 〜 -30°C である。
- [0032] またイソブチレン系重合体の数平均分子量にも特に制限はないが、流動性、加工性、物性等の面から、 30000 〜 500000 であることが好ましく、 50000 〜 400000 であることが特に好ましい。
- [0033] 重合後のイソブチレン系重合体を含有する重合体溶液は、水またはアルカリ水と接触させて、触媒を失活して反応を停止させた後、引き続き水洗を行い、触媒残査や金属イオンを抽出、除去して、精製ドープを得ることができる。
- [0034] 失活及び水洗温度は特に制限されるものではないが、常温〜 100°C の範囲が好ましい。また、失活及び水洗に使用する水量は、特に限定されるものではないが、重合体溶液に対する水の体積比が $1/10$ 〜 10 の範囲が好ましい。
- [0035] このようにして得られた精製重合体溶液は、引き続き、以下に記載する粉粒体化工程(1)に供される(クロム化工程とも呼ばれる)。重合体溶液中の樹脂濃度は、必要に応じて重合に使用した溶媒を加え、 10 〜 60 重量%として粉粒体化することが望ましい。ドープ濃度が低い場合には、フラッシュ蒸発、薄膜式蒸発、攪拌槽、濡れ壁式等の蒸発機を単独あるいは複数用いることにより所望濃度に調整することができる。また、重合体溶液濃度が高い場合には、溶剤を希釈することにより所望濃度に調整することができる。
- [0036] このようにして得られた精製重合体溶液、すなわち触媒を失活、除去したイソブチレン系重合体を含有する重合終了後の溶液に、界面活性剤、及び水を加え、攪拌により液-液分散させながら、加熱により溶媒を除去する工程(1)により樹脂粉粒体を得ることができる。加える水の量は、特に制限はないが、液-液分散のしやすさ等から重

合体溶液に対し、0.5〜4倍の容積として加えるのが好ましい。

[0037] 界面活性剤としては特に制限はないが、非イオン界面活性剤が好ましく使用できる。界面活性剤としては、70℃以上の高温下で重合体溶液を安定した液-液分散させる必要があるため、溶媒と水との共沸点以上の曇点を有する非イオン界面活性剤を使用するのが好ましい。具体例としては、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタンエステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、クエン酸モノ(ジ又はトリ)ステアリンエステル、ペンタエリストール脂肪酸エステル、トリメチロールプロパン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリプロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリコール脂肪アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチレン)脂肪アミン、脂肪酸とジエタノールとの縮合生成物、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのブロックポリマー、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、あるいは2種以上組み合わせて用いてもよい。加える界面活性剤の量は、特に制限はないが、重合体に対し0.05重量部から5重量部が好ましい。0.05重量部以下では界面活性剤としての特性が十分発揮できず、粒子が形成されない。また、5重量部を超えると重量体の物性低下、粉粒体化における泡立ちの問題が顕著になり好ましくない。

[0038] 本発明で精製重合体溶液と水を界面活性剤存在下で液-液分散させ、引き続き、加熱による溶媒の除去を行う工程(1)により、粉粒体が良好に形成される。攪拌による液-液分散、及び溶媒除去に用いられる装置としては攪拌機を備えた容器が好適に用いられる。攪拌翼の形状には特に制約はなく、スクリー翼、プロペラ翼、アンカー翼、パドル翼、傾斜パドル翼、タービン翼、大型格子翼等の任意の翼を使用することができる。これらは、同一の攪拌槽を用いて液-液分散操作と溶媒除去操作を行うこともできるし、予め液-液分散操作を実施して分散液を形成させた後に引き続き溶媒除去を複数の攪拌槽を用いて行うこともできる。

[0039] 工程(1)の液温度は、特に限定されないが、溶媒の共沸点以上であることが好まし

い。ただし溶媒の共沸点以下でも容器内を減圧下にすれば容易に溶媒を除去することができる。具体的には、70℃以上、130℃未満が好ましく、80℃以上、110℃未満がさらに好ましい。70℃以下であると、溶剤除去速度が低下し生産効率の面で好ましくない。また130℃以上であると非イオン界面活性剤の働きがなくなり安定した液-液分散系を形成できない。

[0040] 得られた樹脂粉粒体を含む水溶液は、引き続きスチームを通気させるスチームストリップング操作による工程(2)を経ることにより、残留する溶媒をさらに除去することができる。スチームストリップングに用いる容器は蒸気を導入する配管が接続されていればよく、懸濁及び溶媒除去操作と同様に攪拌容器に蒸気を導入する方法が好適に使用される。また、スチームストリップングの操作は、溶媒除去に引き続き同一の槽で蒸気を通気し実施することもできるし、別途ストリップング槽を設けて引き続き実施することもできる。また、連続方式として、通気攪拌槽を1槽以上連結させる場合や、棚段方式で蒸気と樹脂スラリーを接触させることによりストリップングを行うこともできる。

[0041] 工程(2)の液温度は、残存溶媒および残存モノマーを低減するためには、150℃以上、180℃未満の温度が好ましく、さらに150℃以上170℃未満がさらに好ましい。150℃未満であると、溶媒および残存モノマー除去速度が低下し生産効率の面で好ましくない。また180℃以上であると樹脂間および樹脂と槽内壁への融着が懸念され、製品の粉体特性、生産効率の面で好ましくない。従来の主鎖に二重結合を有するSBS等の熱可塑性エラストマーは、150℃以上の温度でストリップングを実施することは不可能であった。すなわち150℃以上の温度では、主鎖に二重結合が存在するため、酸化劣化を受け品質が大きく低下してしまう。そのため150℃未満の温度でストリップングを実施せざるを得ず、最終乾燥樹脂製品ペレット中の残存溶媒を1,000ppm以下、残存モノマーを1ppm以下にすることは実質上困難であった。さらには水添されたSEBS等の水添熱可塑性エラストマーにおいても主鎖に一部二重結合が残存しているため、同様に酸化劣化を受けてしまう。一方本発明に使用されるイソブチレン系重合体は、本質的に主鎖に二重結合をもたず、150℃以上の温度であっても主鎖の酸化等の劣化を受けず、品質の劣化がなく、最終乾燥樹脂製品ペレット中

の残存溶媒を1,000ppm以下、残存モノマーを1ppm以下の低残存溶媒および低残存モノマー製品の供給が可能となる。

- [0042] スチームストリッピング後の樹脂粉粒体を含む水溶液は、以下説明する工程(3)により、脱水、乾燥される。樹脂粉粒体を含む水溶液から樹脂粉粒体を回収するためには、各種濾過機、遠心分離機などによる脱水操作を用いることができる。本操作による脱水後の樹脂粉粒体の含水率は、特に制限されるものではないが、10〜50重量%とすることが、乾燥あるいはペレット化でのエネルギー効率の点で有効である。
- [0043] 得られた含水樹脂粉粒体は、脱揮機構を有する押出機を用いて樹脂ペレットとして製品化することができる。脱揮機構を有する押出機としては、ベント機構を有する単軸、二軸押出機を用いることができ、特に、二軸押出機が脱溶媒、脱モノマー効率の点から好適に使用される。押出機より排出される樹脂は、ストランドカット、水中カット、ホットカット方式等により最終製品とすることもできる。
- [0044] 本発明のイソブチレン系樹脂粉粒体は、残存溶媒、及び残存モノマーが少ないため、残存溶媒や残存モノマーが問題となる用途に適しており、特にキャップシールなどの食品包装用途、その他医療用途に好適に使用される。

実施例

- [0045] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。
- [0046] 本実施例に示すブロック共重合体の分子量および引張強度は以下に示す方法で測定した。
- [0047] 分子量:Waters社製GPCシステム(カラム:昭和電工(株)製Shodex K-804(ポリスチレンゲル)、移動相:クロロホルム)。数平均分子量はポリスチレン換算で表記した。
- [0048] 引張強度の値は、2mm厚プレスシートをダンベル3号型に打ち抜いてJISK6251に準拠した引張試験を行い求めた。
- [0049] 樹脂中の残存溶媒量、残存モノマー量は、ガスクロマトグラフィー(GC、沸点カラム)により、樹脂中に残存する有機物として測定されるもののうち1-クロロブタン、ヘキサンの総量として求めた。

[0050] さらに樹脂中の残存溶媒量、残存モノマー量が20ppmを下回る場合は、GC-MSにより測定した。

[0051] (製造例)

攪拌機付き20L反応容器に、1-クロロブタン(モレキュラーシーブスで乾燥したもの)3.70kg、ヘキサン(モレキュラーシーブスで乾燥したもの)1.92kg、p-ジクミルクロライド2.90gを加えた。反応容器を-70℃に冷却した後、N,N-ジメチルアセトアミド2.18g、イソブチレン844gを添加した。さらに四塩化チタン85gを加えて重合を開始し、-70℃で溶液を攪拌しながら2時間反応させた。次いで反応溶液にスチレン408gを添加し、さらに30分間反応を続け、重合体溶液を得た。

[0052] 得られた重合体溶液を大量の水中へあけて反応を停止させた。反応停止後、分液ロートで重合体溶液相と水相を分離した。同様の方法で重合体溶液相の水洗を2回行った後、水層が中性になっているのを確認してから重合体溶液相を払い出し、重合体溶液を得た。

[0053] GPC分析を行ったところ、数平均分子量が100,000、分子量分布が1.14であった。また、引張強度を測定した結果、18.8MPaであった。

[0054] (実施例1)

図1に示すような、槽容積50リットル、内径30cmの耐圧攪拌装置に、純水12.5リットルおよび製造例で得た重合体溶液12.5リットルを仕込み、非イオン界面活性剤(ポリエチレングリコールモノステアレート)を5.1g添加し密閉した。攪拌翼には翼径15cmの2段4枚傾斜パドルを用いて、400rpmで攪拌しながらジャケットで昇温した。

[0055] 攪拌槽内温が90℃に到達した時点で溶媒ガスを耐圧攪拌装置に付設したコンデンサに導入し、逐次溶媒を回収した。発泡に注意しながら内圧を加減し、内圧が常圧まで低下かつ攪拌槽内温が95℃となった時点で加温および溶媒蒸発を停止した。内温が室温まで低下するのを待って攪拌を停止し、攪拌槽内に生成した樹脂スラリーを回収した。回収した樹脂スラリー中の粉粒体は1〜2mmの粒径を持つ良好な粒子であった。このとき樹脂中の残存溶媒量は43,000ppmであり、残存モノマー量はスチレンのみで3,000ppmであった。回収した樹脂スラリーを再度攪拌槽に戻し、密

閉してスチームストリッピングを行った。ストリッピング条件は152℃を60分間維持しながら攪拌槽下部より吹き込む方法を採用した。樹脂スラリーは再度降温し回収して樹脂中の残存溶媒量を測定したところ140ppm、残存モノマー量に至っては4ppmにまで除去されていた。

[0056] この樹脂スラリーを遠心脱水し、脱揮機構を有する押出機でペレット化したところ最終乾燥樹脂製品ペレット中の残存モノマー量は1ppm以下となった。引張強度を測定したところ、18.3MPaと高い値で維持できた。結果を表1に示す。

[0057] (実施例2)

工程(2)においてストリッピング温度を157℃にした以外は実施例1と同様に実施した。樹脂スラリー中の残存溶媒量を測定したところ94ppm、残存モノマー量は8ppmとなった。

[0058] この樹脂スラリーを遠心脱水し、脱揮機構を有する押出機でペレット化したところ最終乾燥樹脂製品ペレット中の残存モノマー量は1ppm以下となった。引張強度を測定したところ、18.6MPaと高い値で維持できた。結果を併せて表1に示す。

[0059] (比較例1)

工程(2)においてストリッピング温度を145℃にした以外は実施例1と同様に実施した。樹脂スラリー中の残存溶媒量を測定したところ380ppm、残存モノマー量は66ppmであった。

[0060] この樹脂スラリーを遠心脱水し、脱揮機構を有する押出機でペレット化したところ最終乾燥樹脂製品ペレット中の残存モノマー量は8ppmとなった。引張強度を測定したところ、18.3MPaであった。結果を併せて表1に示す。

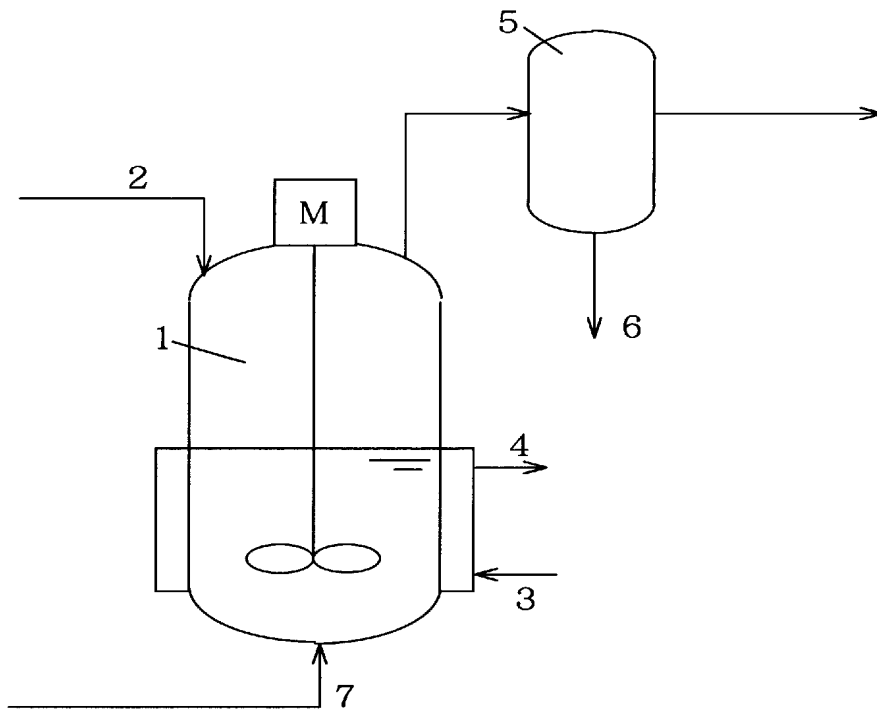
[0061] [表1]

	ストリッピング 温度[℃]	脱水樹脂		最終乾燥樹脂製品 ペレット	引張強度 [MPa]
		残存溶剤量 [ppm]	残存モノマー量 [ppm]	残存モノマー量 [ppm]	
実施例1	152	140	4	<1	18.4
実施例2	157	94	8	<1	18.6
比較例1	145	380	66	8	18.3

請求の範囲

- [1] イソブチレン系重合体を含有する溶液から、
工程(1)該溶液に、界面活性剤、及び水を加え、攪拌により液-液分散させながら、加熱により溶媒を除去する工程、引き続いて
工程(2)スチームストリッピングにより、残存溶媒および残存モノマーを除去する工程、
により樹脂粉粒体を得るにあたって、スチームストリッピングを150℃以上、180℃未満の温度で実施することを特徴とするイソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法。
- [2] 工程(1)に使用される界面活性剤が、溶媒と水との共沸点以上の曇点を有する非イオン界面活性剤であることを特徴とする請求項1記載のイソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法。
- [3] 工程(1)の溶媒除去温度が、70℃以上、130℃未満であることを特徴とする請求項1または2のいずれか1項に記載のイソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法。
- [4] 工程(2)によって得られた樹脂粉粒体を含有する水溶液から、濾過、遠心分離又は沈降分離法を用いて樹脂粉粒体を分離した後、乾燥する工程(3)において、脱揮機構を有する押出機により乾燥させることでペレット状とすることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載のイソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法。
- [5] イソブチレン系重合体が、
(A)イソブチレンを主体として構成される重合体ブロックと、
(B)芳香族ビニル系単量体を主体として構成される重合体ブロック、
からなるブロック共重合体であることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載のイソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法。
- [6] イソブチレン系重合体を含有する溶液の溶媒が、炭素数3〜8の1級及び／又は2級のモノハロゲン化炭化水素と脂肪族及び／又は芳香族炭化水素との混合溶媒であることを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載のイソブチレン系樹脂粉粒体の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000563

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08F6/10, 10/10, 297/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08F6/10, 10/00-10/14, 110/10-110/14, 210/00-210/18,
297/00-297/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-161109 A (Kaneka Corp.), 04 June, 2002 (04.06.02), Claims; Par. Nos. [0019] to [0023]; examples (Family: none)	1-6
Y	JP 60-127303 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 08 July, 1985 (08.07.85), Full text (Family: none)	1-6
Y	JP 8-301929 A (Kuraray Co., Ltd.), 19 November, 1996 (19.11.96), Claims; Par. Nos. [0028] to [0036]; examples & US 5616652 A	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 April, 2005 (26.04.05)

Date of mailing of the international search report
17 May, 2005 (17.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000563

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 1-182308 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 20 July, 1989 (20.07.89), Claims; page 5, upper left column, line 19 to page 5, lower right column, line 3; page 6, upper right column, line 15 to page 7, lower right column, line 3; examples (Family: none)	1-6
Y	JP 7-59601 B2 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 28 June, 1995 (28.06.95), Claims; page 4, column 7, lines 39 to 50; examples & EP 397081 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08F6/10, 10/10, 297/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08F6/10, 10/00-10/14, 110/10-110/14, 210/00-210/18, 297/00-297/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-161109 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002.06.04, 特許請求の範囲, 段落【0019】-【0023】, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 60-127303 A (出光石油化学工業株式会社) 1985.07.08, 全文 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 8-301929 A (株式会社クラレ) 1996.11.19, 特許請求の範囲, 段落【0028】-【0036】, 実施例 & US 5616652 A	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.04.2005

国際調査報告の発送日

17.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

杉原 進

4 J

7107

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 1-182308 A (旭化成工業株式会社) 1989. 07. 20, 特許請求の範囲, 5 頁左上欄 1 9 行ー 5 頁右下欄 3 行, 6 頁右上欄 1 5 行ー 7 頁右下 欄 3 行, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 7-59601 B2 (日本ゼオン株式会社) 1995. 06. 28, 特許請求の範囲, 4 頁 7 欄 3 9ー 5 0 行, 実施例 & EP 397081 A	1-6